



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	NUMERO	A1
767082	17 FEB. 1978	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
06908/77	18-2-77	INGLATERRA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN CATALIZADOR PARA EL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE HIDROCARBUROS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BRITISH GAS CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
59 Bryanston Street, Londres W1A 2AZ, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES)		
Costa Komodromos, Alan Williams y Norman Parkyns		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO		

Esta invención se relaciona con el reformado catalítico con vapor de agua de hidrocarburos en la producción de gases que contienen metano, tal como gas natural sustituto, utilizando ciertos catalizadores en la operación de reformado con vapor de agua. Más particularmente, la invención se relaciona con el reformado catalítico con vapor de agua de fracciones hidrocarbonadas pesadas, utilizando nuevos catalizadores en la operación de reformado con vapor de agua.

- 5.
10. El reformado catalítico con vapor de agua de hidrocarburos para la producción de gases que contienen metano, tales como gas de ciudad o gas natural sustituto (SNG), se conoce ya desde hace muchos años. Por ejemplo, en la Patente Británica No. 820.257, se describe y reivindica un procedimiento para la producción de gases ricos en metano, en donde se hacen reaccionar vapor de agua e hidrocarburos en presencia de un catalizador que comprende níquel y alúmina, para producir un gas rico en metano.

- 15.
20. Este proceso de reformado catalítico con vapor de agua ha sido ya desarrollado y se describe, por ejemplo, en las Patentes Británicas Nos. 969.637, 994.278, 1.152.009, 1.150.066, 1.155.843 y 1.265.481. Estos procesos modificados son por sí mismo muy eficaces pero el factor gobernante es la cuestión de mantener la vida del catalizador bajo las condiciones de reformado.

- 25.
30. Se ha establecido que tales catalizadores pueden estar sometidos a sinterizado a elevadas temperaturas. El proceso de sinterizado se caracteriza por una disminución tanto del área superficial del metal como del área superficial total y se traduce en una pérdida de actividad catalítica. El efecto del vapor de agua sobre el sinterizado de catalizadores a ba

se de alúmina, durante el reformado con vapor de agua de hidrocarburos, ha sido descrito en "Journal of Catalysis" Vol. 24, 2 Febrero 1972, páginas 352-355. El sinterizado en presencia de vapor de agua es mucho más rápido a temperaturas comparables que en presencia de aire y se verifica probablemente un mecanismo diferente.

5.

Se ha sugerido que la etapa vital del proceso de sinterizado es la conversión del soporte de γ -alúmina metastable, que tiene un área superficial relativamente elevada, en la forma α -alúmina más estable (corundum), que tiene un área superficial muy baja. Se ha observado que las partículas

10.

de γ -alúmina comienzan a desarrollarse durante la operación catalítica. Por ejemplo, después de un ensayo de sinterizado en vapor de agua a 600°C, el tamaño de cristalita de la γ -alúmina es normalmente de 90 - 120Å, mientras que inmediatamente después

15.

de la reducción del catalizador, el tamaño de cristalita es del orden de 60 - 70Å. Al mismo tiempo, se presenta cierto crecimiento de las partículas de níquel. Sin embargo, predominantemente es la conversión de γ -alúmina a α -alúmina la que provoca cambios masivos en la estructura del catalizador e inicia la desactivación irreversible del catalizador.

20.

El examen de los catalizadores de níquel-alúmina co-precipitados demuestra que las partículas α -alúmina formadas son de un tamaño superior a 1000Å. Por consiguiente, la formación de una sola partícula de α -alúmina requiere muchas partículas de γ -alúmina y debe implicar una transposición macros

25.

cópica de la estructura del catalizador. Las partículas de alúmina ya no pueden mantener separadas las cristalitas de níquel. Por lo tanto, el inicio del sinterizado grave de níquel empieza por la formación de corundum.

30.

En otros sistemas de alúmina, se ha es-

establecido que el sinterizado térmico puede evitarse por adición de otros metales a la red cristalina de alúmina. El cambio de fases de γ -alúmina a α -alúmina implica la conversión de los iones oxígeno presentes en sistema cúbico de la estructura , de tipo

5. espínela en la disposición de γ -alúmina presente en sistema hexagonal. En alumina pura, la conversión se presenta termicamente a unos 1.000°C. Se ha llevado a cabo muchos estudios para investigar el efecto de las pequeñas concentraciones de otros iones metálicos sobre la temperatura y velocidad de cambio de fases de
10. γ -alúmina a α -alúmina, habiéndose llevado a cabo un estudio del efecto del cromo sobre la velocidad de formación de α -alúmina a 1.100°C. (G.C. Bye y G.T. Simkin, J. Am Cer Soc 57, (8), 367, (1974). Estos trabajos llegan a la conclusión de que las adiciones de 2 a 4% en peso de cromo disminuye la velocidad de conver-
15. sión a dicha temperatura y que la relación lineal entre la pérdida de área superficial y la formación de α -alúmina solamente es afectada ligeramente por dicha adición.

- Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que la resistencia de níquel-alúmina co-precipitados al sinterizado con vapor de agua (en contraposición con el sinterizado térmico) puede aumentarse sustituyendo no menos del 10% de los átomos de aluminio por átomos de cromo, con lo cual no solo se mejora considerablemente la resistencia al sinterizado sino también, simultáneamente la resistencia a la desactivación polimérica de dichos sistemas de níquel-alúmina, empleando catalizadores en donde se sustituye no menos del 10% de aluminio por cromo.
- 20.
 - 25.

- Los catalizadores que contienen níquel, alúmina y cromía co-precipitados son ya conocidos. En Patente Británica No. 1.342.020 se describen catalizadores homogéneos
30. finamente divididos que se preparan mediante co-precipitación del

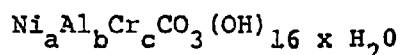
cabonato básico complejado de los metales activos bajo condiciones alcalinas, empleando un bicarbonato alcalino como agente precipitante. Los catalizadores ejemplificados se producen añadiendo una solución caliente (unos 90°C) de una mezcla de sales, normalmente nitratos, de los metales activos a una solución del bicarbonato a la misma temperatura. De este modo, siempre se mantiene el ambiente de precipitación bajo condiciones alcalinas de pH, lo cual favorece la producción de productos homogéneos altamente cristalinos. El ejemplo 26 de la Patente Británica No. 1.342.020 describe específicamente la producción de un sistema catalítico de Ni-Al-Cr(III) para utilizarse en la conversión de nitrobenzoceno a anilina, en donde se establece que el cromo está presente como un inhibidor de recristalización. A partir del análisis de rayos X del precursor oxidico, puede verse que el material es un material cristalino altamente ordenado.

Se ha encontrado que los catalizadores de Ni-Al-Cr de practicamente la misma fórmula empírica que los descritos en la Patente Británica No. 1.342.020, pero que difieren considerablemente en relación con su estructura cristalina, son especialmente útiles en el reformado con vapor de agua de hidrocarburos, particularmente hidrocarburos pesados. Por otra parte, el cromo juega un papel esencial tanto a la hora de afectar la cristalinidad del catalizador como en el mantenimiento de una buena vida del catalizador bajo las condiciones del reformado con vapor de agua, en comparación con los catalizadores convencionales de níquel-alúmina co-precipitados utilizados hasta el presente para el reformado con vapor de agua.

Los catalizadores de la invención se caracterizan porque su cristalinidad no es uniforme ni elevada.

De este modo, y de acuerdo con la inven

ción, se proporcionan catalizadores adecuados para el reformado con vapor de agua de hidrocarburos, consistentes en la forma calcinada y reducida de un carbonato básico de fórmula empírica:



5. en donde $a = 4 - 6,4$, la relación b/c es de 3 a 19:1, $2a + 3b + 3c = 18$, y x es de 3,5 a 5,5, y en donde, en la forma calcinada pero sin reducir, al menos el 55% en volumen de los poros del catalizador, que tienen un radio de poro de $12 - 120\text{Å}$, es del orden de $12 - 30\text{Å}$.
10. En la forma preferida, aproximadamente 1/10 de los átomos de aluminio deben reemplazarse por cromo (III).
15. La presente invención proporciona pues un procedimiento para la producción de dichos catalizadores, que se caracteriza por las etapas de formar un carbonato básico mixto mediante co-precipitación de una solución acuosa que contiene una mezcla de compuestos solubles en agua de níquel, aluminio y cromo (III); secar dichos precipitados; calcinar el precipitado seco; y, antes de emplearse como catalizador, reducir el producto calcinado.
20. Los catalizadores de la invención pueden contener cantidades de otros metales o compuestos, por ejemplo promotores, siendo dichas cantidades las utilizadas normalmente en el campo de la catálisis, particularmente en el reformado catalítico con vapor de agua. Normalmente, los catalizadores de
25. la invención pueden contener hasta 0,4% de potasio y, aunque el sodio es preferible que esté ausente, puede aceptarse niveles de sodio de hasta 0,01% aproximadamente, particularmente si el potasio está también presente.
30. Los catalizadores de la presente inven-

- ción se pueden preparar mediante la técnica de precipitación a temperatura constante, la cual ya es conocida en la técnica de la producción de catalizadores. Sin embargo, la precipitación realizada hasta el presente ha sido efectuada a temperaturas de 100°C
5. o próximas a este valor. Igualmente, hasta el presente, se ha preferido someter a ebullición el producto precipitado al término de la precipitación y emplear una técnica de precipitación a temperatura descendente. Al contrario que en las técnicas conocidas, los catalizadores de la presente invención se pueden preparar
10. ventajosamente llevando a cabo la precipitación a temperaturas no superiores a unos 60°C, más preferiblemente a temperaturas comprendida entre la ambiente y 50°C aproximadamente, puesto que esto tiene un efecto beneficioso sobre la distribución del tamaño de poros. En adición, y en notable contraste con las enseñanzas
15. de la Patente Británica No. 1.342.020, se prefiere emplear un carbonato básico, tal como carbonato sódico o potásico, como precipitante y añadir la solución de carbonato a la solución de sal metálica. En estas circunstancias, la precipitación tiene lugar inicialmente bajo condiciones ácidas y finaliza bajo condiciones
20. alcalinas. El empleo de carbonatos y el método de llevar a cabo la precipitación parecen tener un efecto sobre la distribución del tamaño de poros del precursor calcinado. Las etapas de tratamiento de pos-precipitación, que son similares a las utilizadas normalmente en la producción de los catalizadores de níquel-alú
25. mina y que se describen, por ejemplo, en las Patentes Británicas Nos. 969.637, 1.150.066 y 1.155.843, pueden emplearse para los catalizadores de la presente invención. Sin embargo, con el catalizador de la presente invención es preferible efectuar el lavado y filtración del precipitado a temperaturas que no sean superiores
30. a la temperatura empleada para la precipitación. En cual-

quier caso, debe evitarse la ebullición de la lechada de precursor catalítico. El catalizador se puede secar en el menor tiempo posible consistente con la menor temperatura practicable (es decir, para reducir al mínimo el tratamiento térmico).

5. Los catalizadores de la presente invención se caracterizan en general por tener mayores densidades que los catalizadores coprecipitados preparados por otros métodos. Este efecto de una mayor densidad se debe, en parte, a la presencia de iones cromo y también es directamente atribuible al método de preparación de los catalizadores.

10. Por consiguiente, la presente invención proporciona además un proceso para la producción de gases que contienen metano, cuyo proceso comprende pasar el vapor de una alimentación de hidrocarburo, que tiene un punto de ebullición no superior a unos 360°C, y vapor de agua, sobre un lecho de catalizador de níquel-alúmina-cromia como anteriormente se ha descrito, siendo la temperatura en la entrada del lecho catalítico de 350 a 650°C y en la salida del lecho catalítico de por lo menos 450°C.

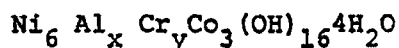
15. El proceso de la presente invención se puede realizar a las temperaturas y presiones normalmente empleadas en la técnica del reformado con vapor de agua para producir gases conteniendo metano. Sin embargo, y puesto que los catalizadores de níquel-cromia-alúmina tienen buena resistencia al sinterizado, es posible usar mayores temperaturas de precalentamiento que las utilizadas convencionalmente y, por tanto, pueden gasificarse alimentaciones pesada, por ejemplo querosina y gas-oil, que requieren elevados precalentamientos, sin correr el riesgo de una desactivación del catalizador debido al sinterizado. La relación de alimentación a vapor de agua empleada en el proceso de gasificación puede ser la normalmente usada en la técnica para

el reformado con vapor de agua. Normalmente, la relación de vapor de agua a alimentación será superior a 1,5-1 (peso/peso).

La invención se describirá con referencia a los siguientes Ejemplos.

5. EJEMPLO 1

Se preparan 5 precursores de catalizadores, A a E, teniendo cada uno de ellos la composición mostrada en la Tabla 1 para la fórmula empírica:



T A B L A I

Catalizador	Composición	x	Y
A		2	0
B		1,9	0,1
C		1,2	0,8
D		1,8	0,2
E*		1,8	0,2

10.

E*: la muestra contenía 0,7% en peso

de potasio.

Los precursores se preparan disolviendo:

15.	Nitrato de níquel	(Ni (NO ₃) ₂ 6H ₂ O)	-	2 moles- g
	Nitrato de amonio	(Al (NO ₃) ₃ 9H ₂ O)	-	x/3 moles- g
	Nitrato de cromo	(Cr (NO ₃) ₃ 9H ₂ O)	-	y/3 moles- g

en 1.400 ml de agua destilada.

En 1.100 ml de agua, se disuelven 4 moles-gramo de carbonato sódico anhidro.

20. Precipitación

La solución de nitrato se calienta a 92°C y la solución de carbonato sódico se lleva a ebullición. El carbonato se añade lentamente en el nitrato y la mezcla se agita

vigorosamente. La velocidad de adición de carbonato y la velocidad de calentamiento se ajustan de modo que se mantenga una temperatura de 91-93°C durante toda la precipitación.

5. El carbonato se añade en un periodo de 25 minutos, tras lo cual la lechada se lleva a ebullición y se mantiene a su temperatura de ebullición durante 15 minutos (mientras se agita).

La lechada se transfiere entonces a un embudo Büchner y se seca por succión en el papel de filtro.

10. Lavado y secado

El lodo verde azulado se lava para separar el sodio, re-enlechandolo en dos litros de agua destilada y calentando a 90°C tras lo cual se filtra en un embudo Büchner como anteriormente y se repite el proceso hasta que el filtrado muestra un pH de alrededor de 6,5. Normalmente se requieren 6 lavados. El lodo lavado se agita entonces para formar una pasta homogénea y se esparce sobre una bandeja de acero inoxidable como una capa delgada (3,18 - 6,35 mm) y se seca en un horno de aire a 120°C durante 40 horas.

20. Calcinación y peletización

Los terrones secos catalíticos se moltran y se tamizan a través de una malla de 850 µm, tras lo cual se calienta a una temperatura comprendida entre la ambiente y 450°C en un horno de mufla. Esta temperatura se mantiene 2 horas y el tiempo de calentamiento es de 30 minutos.

25. A continuación, el catalizador se peletiza en una máquina tableteadora de una sola carrera Manesty a cilindros de 3,18 mm, después de la adición de 2% en peso de grafito como lubricante.

30. Los catalizadores B, C, D y E son cata-

lizadores de la invención, mientras que el catalizador A no es. El catalizador A es de una formulación de níquel-alúmina convencional sin cromo. El catalizador A se emplea en los siguientes ensayos con fines de control y comparación.

5. Ensayo de sinterizado con vapor de agua

Los catalizadores se someten a un ensayo de sinterizado con vapor de agua, en donde la muestra se expone a una atmósfera fluyente de vapor de agua/hidrógeno (mezcla 9:1 v/v) durante 270 horas a 600°C y 25,5 kg/cm² relativos de presión.

10.

El examen de los catalizadores fué realizado midiendo la difracción de rayos X del tamaño de cristalita de níquel (y por tanto el área del níquel).

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

15.

T A B L A 2

<u>Catalizador</u>	<u>Tamaño cristalita níquel, Å</u>
A	277
B	233
C	155
D	157
E	164

20.

A partir de los resultados de la Tabla 2 será evidente que el catalizador B tiene mejor resistencia al sinterizado que A y que los catalizadores C, D, E tienen una resistencia bastante mejor al sinterizado que cualquiera de los catalizadores A ó B.

Ensayo de gasificación

Los ensayos de gasificación se efectúan bajo las siguientes condiciones:

Presión 31,50 kg/cm² relativos
Precalentamiento 450°C
Alimentación LDF 170, densidad específica 0,72
Vapor de agua/alimentación 1,66:1 p/p

5. Los catalizadores ensayados son A, B y D.

Los ensayos de gasificación demuestran que el catalizador de cromo tenía una menor velocidad de desactivación que el catalizador convencional. La velocidad de desactivación se mide en función de la progresión del perfil de la temperatura de reacción descendentemente por el lecho según el tiempo.

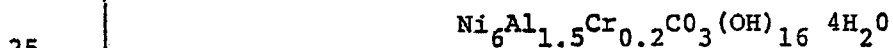
Los resultados son:

15.	B	0,9 Cr	17,78 mm/100 hr
	D	1,8 "	15,24 "
	A	0 "	30,48 "

EJEMPLO 2

20. Se prepara una lechada de precursor catalítico a partir de nitrato de níquel, nitrato de aluminio y nitrato crómico, empleando carbonato sódico como agente precipitante.

El precursor catalítico tenía la fórmula empírica:



y se preparó disolviendo 522 gramos de nitrato de níquel hidratado, 225 gramos de nitrato de aluminio hidratado y 26,6 gramos de nitrato crómico hidratado en 1.400 ml de agua destilada, disolviendo separadamente 420 gramos de carbonato sódico anhidro en 1.100 ml de agua destilada.

30. La temperatura de cada solución se ajusta

ta a 30°C tras lo cual la solución de carbonato se añade lentamente en un periodo de 25 minutos a la solución de nitratos mixtos. Durante toda la adición, la mezcla se agita vigorosamente y su temperatura se mantiene en $30^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

5. Al término del mezclado, la lechada formada se transfiere a un embudo Büchner y se filtra hasta sequedad. Se llevan a cabo entonces las etapas de lavado, secado, calcinado y peletizado en la forma descrita en el ejemplo 1, excepto que el lavado se efectúa a 30°C y el secado se realiza a 30°C durante 65 horas.

10. El catalizador (en forma de óxido) así obtenido se designa como catalizador I.

La preparación anteriormente descrita se repite dos veces más excepto las siguientes diferencias en cada caso:

15. 1. En el primer caso, la lechada se hierve en la solución de carbonato en exceso, para dar un catalizador (en forma de óxido) designado como catalizador II.

20. 2. En el segundo caso, el precursor precipitado se seca a 100°C durante 40 horas. Este catalizador (en forma de óxido) se designa como catalizador III.

Cada uno de los catalizadores se reduce en hidrógeno para dar un catalizador activado, sometiéndose a continuación por separado a un ensayo de gasificación con vapor de agua bajo las siguientes condiciones:

25. Alimentación:	Querosina
Relación vapor de agua/alimentación:	2:1
Presión:	31,5 kg/cm ² relativos.
Temperatura entrada:	450°C
30. Temperatura salida:	520°C

El rendimiento de cada catalizador se muestra en la figura 1 de los dibujos adjuntos, la cual es un grafico que muestra la cantidad de catalizador consumido en función de la cantidad de alimentación consumida.

5. Será evidente a partir de los resultados del gráfico que el catalizador 1 exhibe un buen rendimiento.

EJEMPLO 3

10. Este ejemplo se ofrece para ilustrar el rendimiento de los catalizadores de la invención en comparación con el catalizador disponible actualmente en el comercio para la gasificación de gas-oils tanto ligeros como pesados.

Catalizadores

Se prepara un catalizador (designado como catalizador IV) de la invención, del siguiente modo:

15. Productos químicos usados:

Nitrato de níquel hidratado	31,8Kg
Nitrato de aluminio hidratado	14,2Kg en 80 litros H ₂ O
Nitrato crómico hidratado	1,69Kg
Carbonato sódico anhidro	24,4Kg en 64 litros H ₂ O

20. La solución de nitratos se calienta a 60°C y la de carbonato a 55°C. El carbonato se añade al nitrato, con agitación, en un periodo de 55 minutos. La temperatura se mantiene en 59-61°C.

25. La lechada precipitada se filtra en un filtro rotativo de vacío y se lava mediante pulverización con agua pura caliente en el filtro. La torta se vuelve a enlechar con agua pura para preparar 180 litros y se calienta a 60°C. Se repite entonces el proceso de filtración/lavado. En total, el catalizador se filtra 6 veces.

30. Después de la filtración final, el cata-

lizador se seca a 125°C y se calcina a 450°C. El catalizador calcinado se tritura, se mezcla con 2% en peso de grafito y se pelletiza a cilindros de 3,17 mm x 3,17 mm.

Composición del catalizador:

5.	Niquel	58,1%
	Alúmina	17,5%
	Cromo	1,9%
	Sodio	0,01%

Ensayos de gasificación

10. El catalizador IV se compara con los catalizadores coprecipitados de níquel-alúmina de bajo contenido en alcalí, disponibles en el comercio, designados como X, en los ensayos de gasificación de gas-oil y los rendimientos se muestran en la figura 2 de los dibujos adjuntos, la cual es un gráfico que muestra la cantidad de catalizador consumido en función de la cantidad de alimentación consumida.

15. Las condiciones de cada ensayo se resumen en la siguiente Tabla. La alimentación de gas-oil ligero (lgo) es un gas-oil de Conoco con una gama de ebullición de 184-341°C y la alimentación de gas-oil pesado (hgo) es un gas-oil de Shell Moerdijk con una gama de ebullición de 184-362°C.

Ensayo	A	B	C
Alimentación	lgo	hgo	lgo
Catalizador	IV	IV	Y
25. Presión (Kg/cm ² relativos)	45,5	45,5	43,4
Temp. precalentamiento (°C)	555	555*	550**
Temp.max. (°C)	580	580	610
Relación vapor agua/alimentación	2,2	2,2	2,2-3,0

30. * La temperatura de calentamiento se

eleva a 565°C durante el ensayo.

** La temperatura de precalentamiento se eleva a 560°C cuando la relación de vapor de agua/alimentación se altera a 3:1.

5. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

-REIVINDICACIONES-

- 1.- Procedimiento de obtención de un catalizador para el reformado con vapor de agua de hidrocarburos, consistente en la forma calcinada y reducida de un carbonato básico de fórmula empírica:
5.
$$\text{Ni}_a \text{Al}_b \text{Cr(III)}_c (\text{OH})_{16} \times \text{H}_2\text{O}$$
en donde $a = 4 - 6,4$; la relación $b/c = 3 - 19:1$; $2a + 3b + 3c = 18$ y $x = 3,5$ y en donde al menos el 55% en volumen de los poros del catalizador calcinado pero no reducido, que tienen un radio de poro de $12 - 120\text{Å}$, es del orden de $12 - 30\text{Å}$; caracterizado porque comprende co-precipitar los componentes de níquel, aluminio y cromo de una solución acuosa de una mezcla de compuestos solubles en agua de dichos componentes, empleando un carbonato alcalino como agente precipitante; secar el precipitado; calcinar el precipitado seco; y, antes de emplearlo como catalizador, reducir el producto calcinado.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación se efectúa a una temperatura no superior a 60°C .
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la precipitación se efectúa añadiendo el carbonato a la solución que contiene compuestos de níquel, aluminio y cromo (III).
20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la precipitación se efectúa a temperatura constante.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de secado se efectúa a la misma temperatura prácticamente que la utilizada en la etapa de precipitación.
- 30.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación b/c es igual a 9:1 aproximadamente.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de sodio y/o potasio en cantidades que no superan el 0,01% en peso y 0,4% en peso respectivamente.

10. 8.- Procedimiento para la producción de gases conteniendo metano, caracterizado porque comprende pasar el vapor de una alimentación hidrocarbonada, que tiene un punto de ebullición no superior a 360°C aproximadamente, y vapor de agua, por un lecho de catalizador de níquel-aluminio-cromia como el obtenido en las reivindicaciones 1 a 7 anteriores, siendo la temperatura en la entrada del lecho catalítico de 350 a 650°C y manteniéndose la temperatura por las reacciones catalíticas en el lecho en al menos 450°C.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la alimentación es nafta, querosina, gas-oil ligero o gas-oil pesado.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque la relación de vapor de agua a alimentación es de por lo menos 1,5:1 (p/p).

25. 11.- Procedimiento de obtención de un catalizador para el reformado con vapor de agua de hidrocarburos tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta memoria consta de 18 hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 FEB. 1978

BRITISH GAS CORPORATION.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado J. Suarez ~~Blas~~



FIG.1.

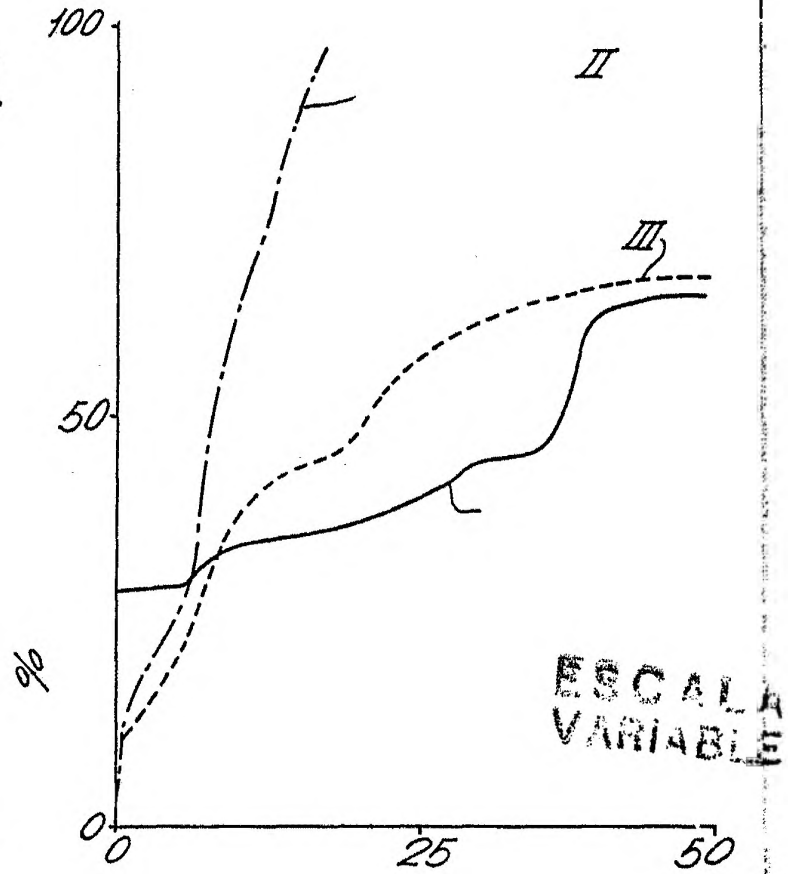
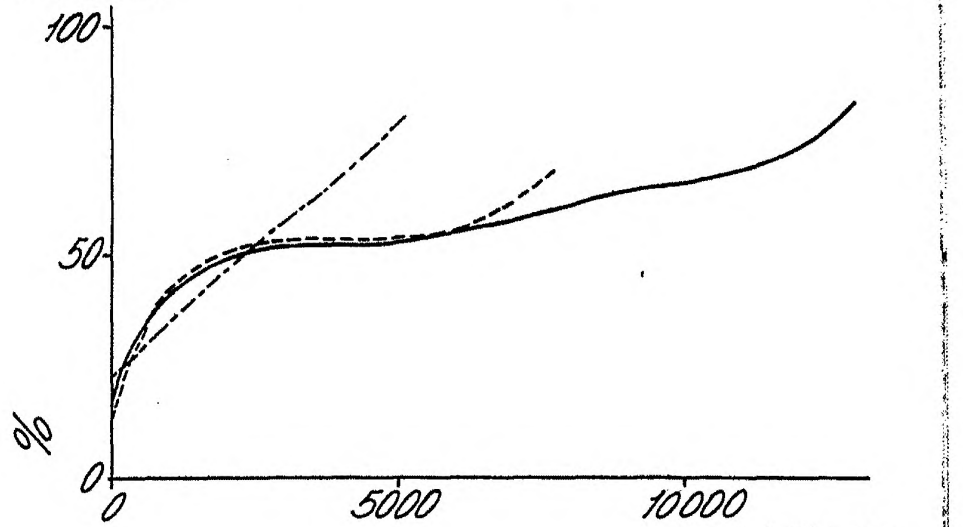


FIG.2.



MAR 1975
A. G. ...
[Signature]